

На правах рукописи

ЕФРЕМОВА Ольга Александровна



**СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ
КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ РЕНИЯ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te)
И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ,
МЕДИ, ЦИНКА И РЗЭ**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



003061774

Новосибирск – 2006,

Работа выполнена
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель
доктор химических наук Миронов Юрий Владимирович

Официальные оппоненты
доктор химических наук, профессор Головнев Николай Николаевич
(Сибирский Федеральный Университет)
доктор химических наук Соколов Максим Наильевич
(Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН)

Ведущая организация
Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «19» сентября 2007 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «17» августа 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синтез и структурные исследования координационных полимеров, построенных на мостиковых цианогруппах между металлическими центрами, вызывает большой интерес в связи с изучением различных физических свойств этих соединений. До последнего времени в основном исследовались моноядерные цианометаллаты, где в качестве строительных блоков выступают комплексы $[M(CN)_n]$ и $[M'L_m]$, связанные друг с другом через мостиковые CN-группы. С 1995 г. начала активно развиваться химия октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$). Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной химии тетраэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$), которая дополняет и расширяет фундаментальные знания о формировании координационных соединений на основе цианометаллатных комплексов. Благодаря способности сохранять свою архитектуру при химических превращениях, кластерные комплексы могут рассматриваться как строительные блоки.

В отличие от моноядерных и октаэдрических комплексов тетраэдрические кластерные анионы рения имеют двенадцать CN групп, что существенно расширяет координационные возможности этих кластерных анионов и круг структурных типов образующихся соединений. В настоящей работе впервые предпринята попытка, используя известные подходы к получению моноядерных полимерных цианометаллатов, развить химию кластерных тетраэдрических халькоцианидных комплексов рения $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$) и использовать эти кластерные комплексы как строительные блоки для синтеза новых сложных соединений.

Актуальность работы определяется, с одной стороны, малой изученностью фундаментальных свойств тетраэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения, а с другой стороны, обоснованными надеждами на обнаружение полезных свойств, пригодных для практического использования подобных веществ в некоторых областях материаловедения. Так некоторые ранее полученные данные показали, что в подобных системах могут образовываться пористые соединения, которые интересны с точки зрения изучения процессов сорбции и катализа внутри каналов. С другой стороны, использование строительных блоков с заданными физико-химическими характеристиками

(хиральными, магнитными и др.) позволяет существенно расширить спектр полезных свойств соединений, образующихся в таких системах.

Цель работы состояла: 1) в разработке методов синтеза и получении монокристаллов координационных соединений, содержащих катионы переходных металлов и анионные кластерные комплексы $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); 2) в систематическом исследовании их кристаллических структур; 3) в выявлении факторов, влияющих на образование соединений с теми или иными кристаллическими структурами.

Научная новизна. Изучено взаимодействие тетраэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с катионами металлов $3d$ -ряда ($\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и лантаноидов. Синтезировано 77 новых координационных соединений, где кластерные комплексы использовались в качестве строительных блоков. Для всех полученных соединений определена кристаллическая структура. Установлено, что кластерные халькоцианидные комплексы способны связываться с катионами металла, используя 1, 2, 3, 4 или 6 цианогрупп, образуя координационные соединения с различной размерностью. Изучено влияние различных факторов: координационного окружения катиона переходного металла, состава кластерного ядра, условий проведения синтеза — на структуру образующегося соединения. Синтезированы сложные соединения с островной, цепочечной, слоистой и каркасной структурами. Полученные структурные данные свидетельствуют о многообразии упаковок структурных единиц и мотивов их связывания в координационных полимерах. Для координационной химии цианометаллатов новым является образование координационных полимеров, где в качестве металлических центров присутствуют кластерные ядра $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$.

Практическая значимость. Разработаны оригинальные методы синтеза координационных соединений, содержащих в качестве строительных блоков тетраэдрические кластерные халькоцианидные комплексы рения и установлено их кристаллическое строение, что является вкладом в фундаментальные знания в области координационной химии, которые могут быть использованы при направленном синтезе новых кластерных соединений.

Данные по кристаллическим структурам, полученные в настоящем исследовании, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по синтезу и кристаллическому строению 77 координационных соединений на основе тетраэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения и катионов переходных металлов;
- результаты анализа упаковок строительных блоков в кристаллах и мотивов координационных сеток в полученных соединениях;
- результаты изучения закономерностей образования тех или иных кристаллических фаз в зависимости от стехиометрии реакционного раствора, природы катионов и их координационного окружения, состава кластерного ядра;
- результаты изучения влияния строения N-донорных лигандов на структуру и размерность образующихся соединений.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на конференциях студентов и аспирантов «Ломоносов» (Москва, Россия, 2002), «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2002 и 2004 гг.), XIII Конференции им. ак. А. В. Николаева, (Новосибирск, Россия 2002 г), XXI Международной чугаевской конференции по координационной химии (Киев, Украина 2003), IX Европейской конференции по химии твердого тела (Штуттгарт, Германия 2003), X АРАМ и III конференции «Материалы Сибири» (Новосибирск, Россия 2003 г), на встрече европейского химического общества (Санкт-Петербург, Россия, 2004), IV Всероссийской конференции по химии кластеров (Иваново, Россия, 2004), V Конференции по кластерной химии и полиядерным соединениям (Астрахань, Россия, 2006), XV зимней школе по координационной химии (Карпач, Польша, 2006).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 16 статьях в отечественных и международных научных журналах.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 210 страницах, содержит 96 рисунков, 9 таблиц, и 5 схем и приложение. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл. 3), выводов, списка цитируемой литературы (164 наименования) и приложения, в котором приведены детали рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах.

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, в рамках проектов РФФИ № 05-03-32123, 05-03-08090-офи-а, 06-03-89503-ННС-а, РЕСО-NEI, INTAS No. 2000-00689 и при поддержке грантами «Университеты России» (УР 05.01.025, УР 05.01.208) и Минпромнауки РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1042.2003.3.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Первая глава содержит систематический обзор литературных данных по получению и строению координационных полимерных соединений на основе моноядерных цианидных комплексов, а также четырехядерных кластерных анионов $[M_4Q_4(CN)_{12}]^{n-}$ ($M = Mo, W, Re$; $Q = S, Se, Te$). Глава завершается формулировкой задачи, в которой определен подход к ее решению.

Вторая глава – экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза, данные по использованным материалам, оборудованию, методам исследования и аналитические данные. Детали рентгеноструктурных экспериментов для исследованных монокристаллов приведены в приложении.

В третьей главе дается описание кристаллических структур полученных соединений, их обсуждение и классификация.

СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РАБОТЕ

Соединения, обсуждаемые в данной работе, получены методами растворной химии, при использовании различных подходов. Синтез соединений кластерных анионов с катионами Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , координированными органическими лигандами и аммиаком вели в водно-аммиачной смеси ввиду их низкой растворимости в воде. Соединения РЗЭ с кластерными анионами были получены кристаллизацией из водных растворов, содержащих хлорид РЗЭ и кластерную соль. Таким образом, были синтезированы и охарактеризованы набором методов сложные координационные соединения, содержащие в своем составе халькоцианидные тетраэдрические кластерные анионы и катионы металлов: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (табл. 1) и РЗЭ (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и катионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}

№	Формула	Тип структуры*
1	$\text{K}_4[\text{Re}_4\text{STe}_3(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	И
2	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\}_2\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$	Ц
3	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\}_2\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$	Ц
4	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\}_{1.7}\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}_{0.3}\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$	Ц
5	$[\{\text{Cu}(\text{en})\}\{\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})\}\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ц
6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{en})][\{\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{en})\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	И
7	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2][\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{en})\}\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
8	$[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	С
9	$[\{\text{Zn}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_4\text{S}_{3.60}\text{Te}_{0.41}(\text{CN})_{12}] \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$	С
10	$[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_4\text{S}_{3.83}\text{Te}_{0.17}(\text{CN})_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	С
11	$[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_4\text{STe}_3(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	М
12	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{dien})]_2[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	И
13	$[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{dien})\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	М
14	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{dien})\}_2\text{Re}_4\text{S}_{3.45}\text{Te}_{0.55}(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	М
15	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{dien})\}_2\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	М
16	$[\{\text{Cu}(\text{dien})\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ц
17	$[\{\text{Cu}(\text{dien})\}_2\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	С
18	$[\{\text{Cu}_2(\text{dien})_3\}\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]$	Ц
19	$[\{\text{Cu}_2(\text{dien})_3\}\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 8.25\text{H}_2\text{O}$	М
20	$[\{\text{Cu}_2(\text{dien})_3\}\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	М
21	$[\{\text{Zn}_2(\text{dien})_3\}\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	М
22	$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\{\text{Cu}_3(\text{dien})_4\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}\}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ц
23	$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\{\text{Cu}_3(\text{dien})_4\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ц
24	$[\{\text{Cu}(\text{trien})\}_2\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	М
25	$[\{\text{Cu}(\text{trien})\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	М
26	$[\{\text{Cu}(\text{trien})\}_2\text{Re}_4\text{STe}_3(\text{CN})_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	М
27	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{trien})][\{\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{trien})\}\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	И
28	$[\{\text{Ni}(\text{trien})\}_2\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Ц
29	$[\{\text{Cu}(\text{threo-tab})\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	С
30	$[\{\text{Cu}_2(\text{NH}_3)(\text{threo-tab})_2\}\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	С
31	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{threo-tab})\}]_2[\text{Re}_4\text{S}_{3.4}\text{Te}_{0.6}(\text{CN})_{12}] \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$	Ц
32	$[\{\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{threo-tab})\}]_2[\text{Re}_4\text{S}_{3.4}\text{Te}_{0.6}(\text{CN})_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
33	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{bipy})]_2[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot \text{bipy} \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$	И
34	$[\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}_2\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot \text{bipy} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$	М

* — Тип структуры: И — ионная, М — молекулярная (0D), Ц — цепочечная (1D), С — слонская (2D).

Список полученных соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и катионов редкоземельных элементов (РЗЭ)

№**	Формула	Q	Ln	Тип структуры
35	$[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{14/3}\text{Cl}_{1/3}\}_3\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	S	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd	К1
		Se	La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd	
36	$\text{K}_{0,5}\text{H}_{0,5}\{\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	S	Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	С1
37	$\text{H}\{\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Se	Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu	С1
38	$\text{K}_{0,5}\text{H}_{0,5}\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Te	La, Nd	С1
39	$[\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\}_2\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Te	La	К2
40	$\text{K}\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Te	Ce, Nd	К3
41	$[\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}_3\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}_2\}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Te	Pr	К4
42	$\text{K}\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Te	Nd	И1
43	$\text{H}\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Te	Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Ц1
44	$\text{K}_2\{\{\{\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{erythritol})_3\}\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}_2\}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Se	Nd	П2

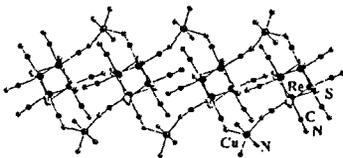
СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} И КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ 

Рис. 1. Фрагмент структуры соединения 2

Комплексы с аммиаком

Взаимодействием водных растворов $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]$ с аммиачным раствором CuCl_2 синтезированы комплексы

** — Все изоструктурные соединения обозначены одним номером, далее в тексте, если же речь идет о каком-то конкретном соединении, то после номера будет приведены катион лантаноида и галоген кластерного аниона (например, соединение 35-La/S).

сы 2—4, которые имеют цепочечную структуру (рис. 1) (в случае Q = Te цепочки имеют дискретный характер за счет того, что часть атомов меди координирована четырьмя молекулами аммиака).

Комплексы с этилендиамном (*en*)

Реакция солей переходных металлов с кластерными солями в присутствии *en* приводит к образованию катионных комплексов с различным соотношением M/*en*: $[ML_{n-2}(en)]^{2+}$, $[ML_{n-4}(en)_2]^{2+}$ и $[M(en)_3]^{2+}$ (L = H₂O, NH₃). В структурах полученных нами соединений были найдены примеры двух первых форм.

Одномерное соединение 5 содержит форму $[CuL_3(en)]^{2+}$, где L — это либо атомы азота мостиковых CN лигандов, либо атомы азота молекул аммиака (рис. 2).

Смесь форм, соответствующих первой и второй ступени комплексообразования, в соотношении 1 : 1 была обнаружена в случае комплексов 6 и 7. Оба соединения имеют ионное строение. Структура соединения 6 представляет собой упаковку ионов $[Ni(NH_3)_4(en)]^{2+}$ и $[\{Ni(NH_3)(en)_2\}-Re_4Te_4(CN)_{12}]^{2-}$. Соединение 7 построено из катионов *цис*- $[Zn(NH_3)_2(en)_2]^{2+}$ и анионов $[\{Zn(NH_3)_2(en)\}Re_4Te_4(CN)_{12}]_n^{2n-}$, имеющих зигзагообразное цепочечное строение (рис. 3).

Все соединения, полученные в присутствии этилендиамина при соотношении M:*en*=1:2, содержат фрагменты *транс*- $[ML_{n-4}(en)_2]$. Такие фрагменты присутствуют или в виде мостиковых групп $\{M(en)_2\}$ (M = Ni, Cu и Zn), связывающих кластерные анионы с образованием слоистых структур (соединения 8—10) (рис. 4), или в виде двух терминальных групп $\{Cu(en)_2\}$, координирующих CN лиганды одного кластерного аниона (соединение 11), что обуславливает образование молекулярной структуры.

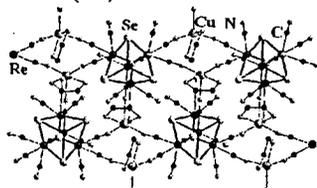


Рис. 2. Фрагмент структуры соединения 5

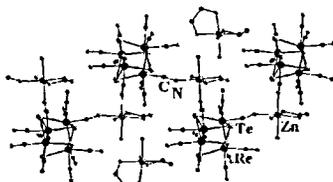


Рис. 3. Фрагмент структуры соединения 7

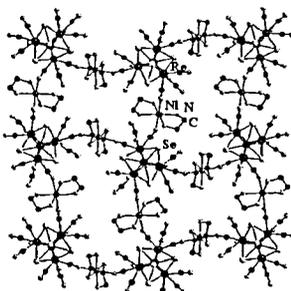
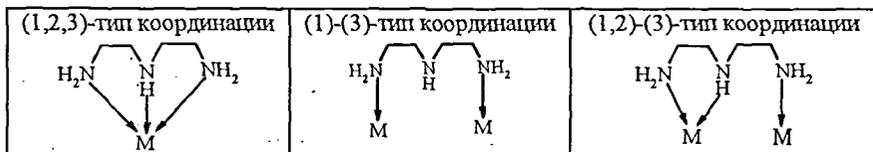


Рис. 4. Фрагмент структуры соединения 8

Комплексы с диэтилентриамином (*dien*)

Получен ряд соединений, в которых катионы металлов координированы тридентатным лигандом — диэтилентриамином. Данный лиганд способен координировать катион переходного металла тремя различными способами (схема 1).

Схема 1



При соотношении $M:dien=1:1$ в реакционной смеси получено и охарактеризовано шесть различных комплексов (соединения 12–17), в каждом из которых реализуется только (1,2,3)-тип координации данного лиганда. При этом размерность структур полученных соединений тем выше, чем меньше молекул аммиака, присутствует в катионных фрагментах $\{M(dien)(NH_3)_n\}$ ($n=3, 2, 1, 0$), и варьирует от $0D$ до $2D$, соответственно.

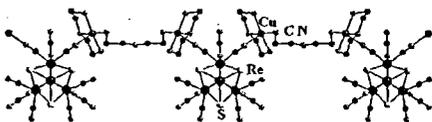


Рис. 5. Фрагмент структуры соединения

При увеличении концентрации диэтилентриамина в реакционной смеси по отношению к концентрации катионов металла происходит образование комплексов, в которых молекулы *dien* проявляют наряду с (1,2,3)-типом координации, также мостиковые типы координации.

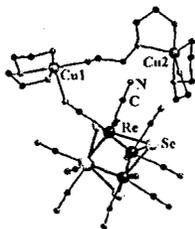


Рис. 6. Молекула соединения

(1)-(3)-тип координации найден только в случае соединения 18, имеющего цепочечное строение благодаря тому, что кластерные анионы связаны друг с другом за счет катионных фрагментов $[(dien)Cu-dien-Cu(dien)]^{4+}$ (рис. 5). В изоформульных соединениях 19–21, которые были получены аналогично соединению 18, реализуется (1,2)-(3)-тип координации лиганда, что приводит к образованию молекулярной структуры (рис. 6). В других экспериментальных условиях получают цепочечные соединения 22 и 23, в которых присутствует катионный фрагмент

$[(dien)Cu-(\mu-dien)Cu(\mu-dien)-Cu(dien)]^{6+}$ с (1,2)-(3)-типом координации мостикового лиганда.

Комплексы с триэтилететрааминном (*trien*)

Также были получены комплексы со следующим представителем этого гомологического ряда. Реакции солей меди с кластерными анионами $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ в присутствии *trien* привели к образованию изоструктурных молекулярных комплексов 24—26. Лиганд *trien* занимает четыре координационных места в окружении атомов меди. Пятое координационное место занимает атом азота мостикового CN лиганда

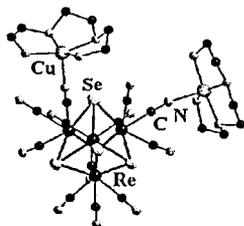
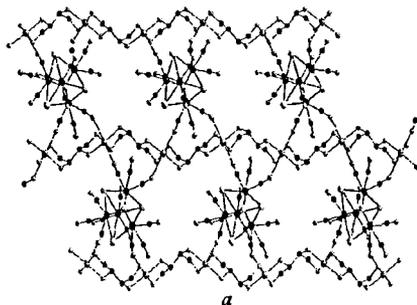


Рис. 7. Молекула соединения 19

(рис. 7).

Реакции же солей катионов Ni^{2+} и кластерных анионов в присутствии *trien* привели к образованию соединений с ионным (17) и полимерным строением (18). В случае соединения 18, кластерные анионы связаны друг с другом катионными фрагментами $\{Ni(trien)\}$ с образованием 1D структуры.



Комплексы с 1,2S,3S,4-тетрааминобутаном (*threo-tab*)

Соединения 29—30 имеют слоистые структуры (2D полимеры), причем полимерные слои являются хиральными. В отличие от *trien*, одновременная координация всех четырех атомов азота 1,2S,3S,4-тетрааминобутана к одному и тому же металлу невозможно. Этот лиганд координируется предпочтительно *bis*-бидентатно, что приводит к образованию цепочек $\{\dots(threo-tab)-Cu-(threo-tab)\dots\}_\infty$. Такие це-

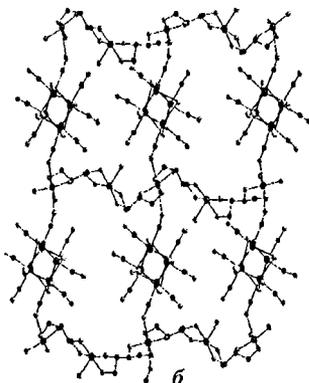


Рис. 8. Фрагменты полимерных слоев в 29 (а) и в 30 (б)

почки «сшиваются» кластерными анионами через CN-группы, образуя полимерные слои.

Большое количество CN лигандов в анионе $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ позволяет ожидать большого разнообразия в типах связывания «М—кластер». Однако в исследованных структурах найдены только два различных типа связывания одномерных цепочек кластерными анионами (рис. 8).

Комплексы, содержащие смешанно-лигандные кластеры $\text{Re}_4\text{S}_{4-x}\text{Te}_x$

Был получен ряд соединений, а именно, 9, 10, 14, 31 и 32, в кластерном ядре которых часть атомов серы замещена на атомы менее электроотрицательного теллура. В структуре твердого тела таких соединений позиции атомов халькогенов не эквивалентны: в тетраэдрах Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Te}$) три вершины заняты только атомами серы, в то время как четвертая занята либо атомами серы, либо атомами теллура вследствие наличия двух форм кластерного ядра Re_4S_4 и $\text{Re}_4\text{S}_3\text{Te}$.

В соединениях 9, 10 и 14 катионы металлов Cu^{2+} и Zn^{2+} координируются CN группами, наиболее близко расположенными к позиции атома теллура. Для понимания причины такой предпочтительной координации нами были проведены квантово-химические расчеты зарядов на атомах в кластерных анионах $[\text{Re}_4\text{S}_3\text{Q}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Согласно этим расчетам электронная плотность на атомах азота CN лигандов, находящихся в *цис*-положении к атомам Q во фрагментах $\text{ReS}_2\text{Q}(\text{CN})_3$ закономерно увеличивается в ряду уменьшения электроотрицательности атома Q. Таким образом, предпочтение катионов металлов координироваться атомами азота именно этих CN лигандов можно объяснить более выраженными нуклеофильными свойствами последних.

СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Классификация соединений по типу координационных мотивов.

В настоящей работе было получено 43 соединения на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и катионов РЗЭ, которые кристаллизуются в восьми структурных типах. (табл. 2) Описание некоторых из них представлено ниже.

Соединения с каркасным структурным типом К1. Соединения этого структурного типа кристаллизуются в гексагональной сингонии с образованием каркасной структуры (рис. 9). Каркас строится за счет связывания кластерных анионов фрагментами $\{Ln(H_2O)_{14/3}Cl_{1/3}\}$ в трех направлениях пространства.

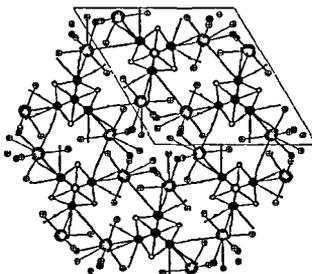


Рис. 9. Каркас типа К1 в соединении 35-La/S

Соединения с каркасным структурным типом К2. В данном структурном типе присутствуют бесконечные одномерные положительно заряженные цепочки, образованные за счет последовательно связанных между собой катионов Ln^{3+} с частицами H_2O или OH^- . Такие цепочки координированы кластерными анионами в двух других направлениях, образуя каркас.

Соединения с каркасным структурным типом К3. Строение данного каркаса можно описать, как связанные друг с другом в двух направлениях одномерные ленты (рис. 10). Каждая лента — это две связанные друг с другом бесконечные цепочки $\dots Ce-NC-Re_4-CN-Ce \dots$.

Соединения с каркасным структурным типом К4. Каркас данного структурного типа близок по строению и параметрам элементарной ячейки к каркасу К1. Принципиальным отличием является, то, что катионы РЗЭ связываются с разными CN лигандами, что приводит в последнем случае к образованию небольших каналов, заполненных молекулами кристаллизационной воды и противоионами Cl^- .

Соединения со слоистым структурным типом С1. Слой данного структурного типа строится за счет связывания кластерных анионов катионами $\{Ln(H_2O)_n\}^{3+}$ ($n = 4$ или 5) в двух направлениях пространства в шахматном порядке. Отрицательный заряд слоев компенсируется катионами K^+ и H^+ .

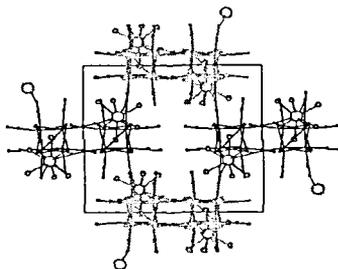


Рис. 10. Каркас типа К3 в соединении 35-Ce/Te

Соединения с цепочечным структурным типом Ц1. Соединения данного типа имеют цепочечный характер за счет полимерных анионов $[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$, построенных последовательным связыванием катионных фрагментов $\{Ln(H_2O)_6\}^{3+}$

кластерными анионами. Упаковка цепочечных анионов в данном структурном типе приводит к образованию пустот, заполненных молекулами кристаллизационной воды.

Влияние координационного числа РЗЭ на кристаллическую структуру

В полученных нами соединениях катионы РЗЭ имеют свои характерные координационные числа (КЧ). Так в соединениях 35, 38—42 и 44, то есть в структурных типах, найденных для катионов лантаноидов начала ряда, реализуется КЧ = 9. В свою очередь для соединений лантаноидов конца ряда (36, 37 и 43) реализуется КЧ = 8. Особо отметим также то, что такие катионы «среднего» размера, как Sm^{3+} , Eu^{3+} и Gd^{3+} , в полученных соединениях имеют оба возможных координационных числа: КЧ = 9 для структурного типа К1 и КЧ = 8 для структурного типа Ц1.

Важным косвенным критерием влияния координационного числа является количество кластерных анионов в координационном окружении. Так в структурах полимерных соединений с размерностями ≥ 2 катионы лантаноидов всегда окружены четырьмя кластерными анионами, при этом данные структурные типы в основном реализуются для катионов первой половины ряда.

Влияние состава кластерного ядра на структуру образующихся соединений

Из табл. 2 хорошо видно, что кластерные анионы в реакциях с катионами 4f металлов не проявляют полного подобия. В данном случае кластерные анионы $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se) в реакциях с катионами РЗЭ дают соединения, относящиеся к одним и тем же структурным типам, в то время как поведение кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ в аналогичных реакциях полностью отличается. Так, для серу- и селен-содержащих кластеров реализуются только два структурных типа К1 для первой половины катионов лантаноидов и С1 для второй половины. Для теллур-содержащих комплексов, полученных в тех же экспериментальных условиях, было найдено 5 различных структурных типов. Причем, для любого катиона лантаноида, структурный тип в случае Q = Te всегда отличен от структурного типа в случаях Q = S и Se. Причинами различного поведения кластерных анионов могут быть как изменение размера кластерного аниона при переходе от S к Se и Te, так и изменение электронного со-

стояния CN лигандов в данном ряду, которое напрямую связано с изменением электроотрицательности атомов халькогенов.

Влияние присутствия органических молекул на структуру образующегося соединения

В основном все соединения, описываемые в данной части, получены одним и тем же образом: кристаллизацией из подкисленного соляной кислотой водного раствора, содержащего соль кластерного аниона и значительный мольный избыток хлорида лантаноида. На нескольких примерах (соединения 38-Nd/Ta, 42 и 44) было показано, что некоторое изменение условий синтеза приводит к кристаллизации других фаз. Так, проведение реакции кластерной соли $K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}]$ с $NdCl_3$ в присутствии таких органических молекул, как 2,2'-бипиридина или гексафтороацетилацетната натрия приводит к образованию соединений 42 и 38-Nd/Ta, соответственно. Данные соединения не содержат органических лигандов в своем составе, однако они являются представителями других структурных типов, нежели соединение, полученное в солянокислой среде (40-Nd/Te). С другой стороны реакция кластерной соли $K_4[Re_4Se_4(CN)_{12}]$ с $NdCl_3$ в присутствии эритритола привела к кристаллизации соединения 44, в составе которого на один атом неодима приходится полторы молекулы органического лиганда.

Протонный перенос в соединении $N[Lu(H_2O)_6\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}] \cdot 6H_2O$ (43-Lu/Te)

Для подтверждения наличия кислого протона в структурном типе Ц1 твердый образец соединения 43-Lu/Te был исследован методом спектроскопии широких линий 1H ЯМР. В температурном диапазоне 150–300 К, были обнаружены две стадии межмолекулярного протонного переноса, соответствующие энергиям активации 16 и 43 кДж/моль. Было показано, что данные стадии связаны с последовательным вовлечением сольватных и координированных молекул воды в реакцию протонного переноса. Предполагается, что данный протонный обмен – это одновременно перемещение протона по механизму Гроттгуса по подрешетке воды, а также диффузная подвижность молекул воды в каналах. Такой механизм включает в себя постоянное преобразование положений частиц H^+ и молекул воды и может привести к протонной проводимости.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 77 новых сложных координационных соединений с различными типами структур, включающих халькоцианидные кластерные анионы рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и катионы PЗЭ или 3d металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}). Все полученные соединения охарактеризованы комплексом разнообразных методов, включая определение кристаллической структуры на монокристаллах.

2. Изучено влияние различных факторов на структуру образующихся соединений: экспериментальные условия синтеза, особенности координационного окружения катионов переходных металлов, включая их координационное число и координационный полиэдр, состав кластерного ядра.

3. Проведен анализ разнообразных кристаллических структур синтезированных соединений. Показано, что взаимодействие кластерных анионов с катионами 3d металлов, координационные места которых частично блокированы N-донорными лигандами, приводит к образованию соединений с пониженной размерностями (0D, 1D и 2D). При этом полимерное строение может реализоваться не только за счет связывания катионных фрагментов кластерными анионами через цианидные мостики, но также и за счет мостиковых полиидентатных лигандов, таких как диэтилентриамин и 1,2S,3S,4-тетрааминобутан.

4. Установлено, что взаимодействие кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с катионами PЗЭ приводит к образованию соединений с различной размерностью в зависимости от размера (КЧ) катиона лантаноида, состава кластерного ядра и присутствия органических молекул. Выявлено восемь различных структурных типов, которые реализуются в данной системе.

5. Предложен способ целенаправленного получения хиральных координационных полимеров, где в качестве исходных реагентов использовались хиральный лиганд — 1,2S,3S,4-тетрааминобутан, катионы M^{2+} ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$) и четырехъядерные кластерные анионные цианоккомплексы. Получены и охарактеризованы комплексы, в структуре которых содержатся упорядоченные кластерные ядра с частичным замещением халькогенидных лигандов. Квантово-химическими расчетами показано, что замещение в кластерном ядре Re_4S_4 одного атома серы на атом теллура, приводит к увеличению нуклеофильности шести атомов азота, наиболее близко расположенных к атому теллура в анионе $[\text{Re}_4\text{S}_3\text{Te}(\text{CN})_{12}]^{4-}$. Для твердого образца соединения $(\text{H})[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом ЯМР в температурном

интервале 150—300 К, обнаружены две стадии межмолекулярного протонного обмена, соответствующие энергиям активации 16 и 43 кДж/моль, которые интерпретированы, как вовлечение сольватных и координированных молекул воды в реакцию протонного переноса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пэк У.Х. Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов // Журн. структур. химии. 2002. – Т. 43. – №4. – С. 721-736.
2. Mironov Y.V., Efremova O.A., Naumov D.Y., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. Synthesis and structures of compounds based on chalcocyanide tetranuclear rhenium clusters: bonding cluster complexes by diene-bridged Cu^{II} units // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. – P. 2591-2595.
3. Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Федоров В.Е., Эклер О., Симон А., Висент К., Люсар Р. Новые координационные цианомостиковые полимеры на основе четырехъядерных халькоцианидных кластеров рения и аммиачных комплексов меди (II) // Изв. АН. Серия химич. 2003. – №8. – С. 1610-1613.
4. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K. Rhenium-chalcogenide-cyano-clusters, Cu^{2+} ions and 1,2,3,4-tetraaminobutane as molecular building blocks for chiral coordination polymers // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. – V. 43. – P. 1297-1300.
5. Efremova O.A., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Fedorov V.E. A new chalcocyanide cubane rhenium salt: tetrakis(tetraphenylphosphonium) dodecacyano-hexahydro-tetratelluriumtetrarhenate(IV) trihydrate // Acta Cryst. 2004. – E60. – P. m1817-m1818.
6. Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Солодовников С.Ф., Наумов Н.Г., Шелдрик В.С., Перрин А., Федоров В.Е. Новые цианомостиковые комплексы на основе тетраэдрических халькоцианидных кластеров рения, катионов Cu^{2+} и хелатных полиаминов // Изв. АН. Серия химич. 2004. – №10. – С. 2040-2044.
7. Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е. $[\{\text{Cu}(\text{trien})\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$: синтез и кристаллическая структура // Журн. структур. химии. 2005. – Т. 46. – №5. – С. 973-977.

8. *Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Брылев К.А., Ефремова О.А., Федоров В.Е., Хегечвайлер К.* Хиральные координационные полимеры на основе кластерных комплексов рения, катионов Cu^{2+} и 1,2S,3S,4-тетрааминобутана // Координационная химия. 2005. – Т. 31. – №4. – С. 289-301.
9. *Самсоненко Д.Г., Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Наумов Д.Ю., Герасько О.А., Федин В.П., Фёдоров В.Е., Шелдрик В.С.* Синтез и кристаллическая структура супрамолекулярных соединений кукурбитурила с халькоцианидным кластерным комплексом $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и аквакомплексом марганца(II) // Журн. структур. химии. 2005. –Т. 46. – С. S119-S126.
10. *Efremova O.A., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Kozlova S.G., Fedorov V.E.* Cyano-bridged chalcocyanide complexes based on the cubane-like cluster with mixed cluster core $\{\text{Re}_4\text{S}_{4-x}\text{Te}_x\}$ // Polyhedron. 2006. – Т. 25. – P. 1233-1238.
11. *Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е.* Координационные соединения на основе кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и катиона Zn^{2+} // Изв. АН. Серия химич. 2006. –№4. – С. 718-721.
12. *Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е.* Цианомостиковые комплексы на основе тетраэдрических кластерных анионов рения, катионов Ni^{2+} и полидентатных аминов // Координационная химия. 2006. – Т. 32. – №7. – С. 483-491.
13. *Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е.* Синтез и структура кластерных соединений, содержащих новое кластерное ядро $\{\text{Re}_4\text{STe}_3\}$ // Журн. структур. химии. 2006. – №4. – С. 750-755.
14. *Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E.* Design of cyano-bridged coordination polymers based on tetrahedral rhenium cluster cyanide complexes and 3d transition metals // Eur. J. Inorg. Chem. 2006.– P. 2533-2549.
15. *Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е.* Синтез и структура новых соединений на основе халькоцианидных тетраэдрических кластерных анионов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se) и катионов $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^{2+}$ // Изв. АН. Серия химич. 2006. – №11. – С 1875-1878.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 05.07.2007.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать офсетная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100. Заказ № 52

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.